

Espectroscopia de Mössbauer

JOÃO CARLOS WAERENBORGH*

A espectroscopia de Mössbauer do Fe e do Sn é uma técnica frequentemente utilizada, já não apenas em investigação (caracterização estrutural, estrutura electrónica, propriedades magnéticas), mas também em análise de rotina (análise do estado de oxidação, identificação de fases contendo o elemento em estudo, etc.). Sendo uma técnica baseada na ressonância nuclear está limitada a determinados isótopos com as características adiante referidas. Distingue-se das outras técnicas nucleares utilizadas em química (ressonância magnética nuclear, ressonância quadrupolar nuclear) porque, para além do estado nuclear fundamental, também envolve um estado nuclear excitado. Exceptuando o caso em que se aplica a radiação do sincrotrão, a fonte de radiação utilizada são os próprios núcleos atômicos. Por esse motivo a espectroscopia de Mössbauer não necessita de equipamentos dispendiosos nem de complexos geradores ou sondas de radiofrequências.

NOTA HISTÓRICA E FUNDAMENTO DA TÉCNICA

Ressonância Nuclear

A espectroscopia de Mössbauer é baseada em transições nucleares envolvendo, por conseguinte, a emissão e absorção de radiação γ .

Os núcleos dos átomos de um mesmo elemento químico têm todos o mesmo número de prótons (o número atômico desse elemento). Os núcleos dos átomos de Fe, por exemplo, têm 26 prótons. No entanto, o número de neutrões nos núcleos de um mesmo elemento pode variar. Uma espécie nuclear, ou nuclido, só pode assim ser definida indicando esses 2 números. Normalmente é representada pelo símbolo químico do elemento correspondente (que indica o número de prótons) antecedido pelo número total de nucleões, o nú-

mero de massa. Por exemplo, ^{57}Fe refere-se ao nuclido do Fe com o número de massa 57 (ou seja 26 prótons + 31 neutrões = 57 nucleões).

Os núcleos atômicos são, tal como os sistemas electrónicos nos átomos, sistemas quânticos, que só podem apresentar determinados valores discretos de energia característicos de cada nuclido. Quando um átomo ou molécula passa de um estado electrónico excitado para o fundamental emite radiação que pode ser absorvida por um sistema idêntico que se encontre no estado fundamental. Este fenómeno de ressonância foi posto em evidência por Wood em 1904 com a descoberta da risca amarela do Na. Da mesma forma, um núcleo passa de um estado electrónico excitado para o fundamental (fig.1) emitindo energia, quer na forma de radiação electromagnética (radiação γ), quer por expulsão de um electrão do átomo respectivo (electrão de conversão interna).

Ao contrário do que sucedeu com a ressonância electrónica, a ressonância nuclear ou ressonância entre nuclidos idênticos só muito depois de ter sido sugerida por Kuhn em 1929 é que foi observada experimentalmente e, mesmo assim, apenas em condições muito especiais. Porque é que os núcleos se recusavam a colaborar?

Suponhamos que registávamos a energia dos fotões emitidos por um número elevado de núcleos ou áto-

mos idênticos, no mesmo estado excitado e rigorosamente imóveis no espaço. Observaríamos então uma curva análoga à da fig.2, uma curva Lorentziana descrita pela expressão de Breit-Wigner:

$$W(\epsilon) = \frac{\Gamma_n^2/4}{(\epsilon - \epsilon_0)^2 + \Gamma_n^2/4} \quad [1]$$

A energia mais provável dos fotões emitidos ϵ_0 , coincidente também com a sua energia média, corresponde à diferença de energia entre os níveis excitado e fundamental, $\epsilon_0 = E_{ex} - E_f$. Γ_n é a largura a meia altura da curva e resulta do facto de estarmos a lidar com sistemas quânticos. A sua observação é explicada pelo princípio de incerteza de Heisenberg. Este princípio diz-nos que, pelo facto do estado excitado não ter um tempo de vida infinito, não podemos conhecer com a precisão que queremos a sua energia. O erro mínimo com o qual é possível determinar ϵ_0 é assim dado por Γ_n , através de

$$\Gamma_n \cdot \tau_N = h / (2\pi) \quad [2]$$

onde h representa a constante de Planck e τ_N a vida média do estado excitado.

A probabilidade de absorção de fotões γ com energia por núcleos idênticos aos que utilizámos na experiência anterior, mas agora no estado fundamental, é dada por uma curva análoga à da fig.2 e centrada também em ϵ_0 .

As riscas de emissão e absorção de radiação γ são portanto análogas e sobrepõem-se num diagrama de energias. Os sistemas reais têm, no entanto, um comportamento mais complexo que o descrito nesta situação ideal.

Em primeiro lugar é preciso ter em consideração que um fotão de energia ϵ_0 tem associado um momento linear $p = \epsilon_0 / c$ (c é a velocidade da luz no vazio). Quando um átomo ou núcleo inicialmente em repouso emite um fotão, para haver conservação do momento linear do

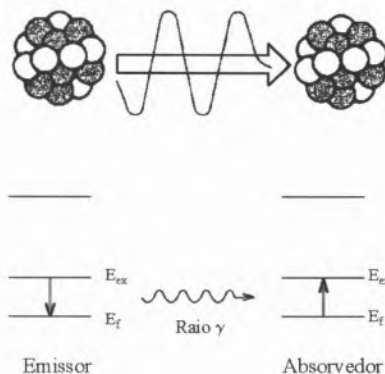


Fig. 1 – Ressonância nuclear.

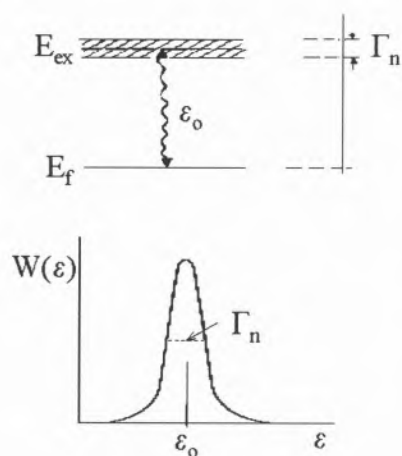


Fig. 2 – Estados fundamental e excitado evidenciando a incerteza no valor da energia do estado excitado que se observa num espectro de emissão através da largura natural da risca Γ_n .

sistema é necessário que o átomo recue no sentido oposto ao da emissão, com um momento linear p igual ao do fóton (a imagem macroscópica mais sugestiva deste fenómeno é o recuo de uma arma quando dispara um projectil). Se o átomo recua, a sua energia cinética varia de um valor

$$R = \frac{p^2}{2M} = \frac{\epsilon_0^2}{2c^2M} \quad [3]$$

onde M representa a massa do núcleo (praticamente igual à do átomo correspondente). Entra agora em jogo o princípio da conservação de energia. De onde pode vir a energia necessária para esse recuo? Só da própria transição electrónica ou nuclear. Isso significa que na realidade o fóton só vai ser emitido com a energia $\epsilon_{em} = \epsilon_0 - \epsilon_R = \epsilon_0 - \frac{\epsilon_0^2}{2c^2M}$.

Uma análise análoga à que fizemos, mas agora considerando o núcleo absorvedor, levar-nos-ia facilmente a concluir que o fóton para ser absorvido teria que “transportar” a energia da transição mais a energia de recuo do núcleo absorvedor, *i.e.*, teria que ter a energia

$$\epsilon_{abs} = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0^2}{2c^2M}$$

As energias correspondentes aos máximos das curvas de emissão e absorção diferem assim de $\frac{\epsilon_0^2}{c^2M}$ e já podemos agora encontrar uma explicação para as dificuldades na observação da ressonância nuclear. Enquanto que à emissão de um fóton da região do visível, com uma energia ϵ_0 da ordem de alguns eV, está associada uma energia de recuo $\epsilon_R \approx 10^{-10}$ eV, à emissão de um fóton γ com uma energia $\epsilon_0 \approx 10$ keV está associada uma energia de recuo $\epsilon_R \approx 10^{-3}$ eV. Os tempos médios de vida dos estados excitados electrónicos e nucleares são da mesma ordem de grandeza (1 a 100 ns) correspondendo, de acordo com a eq.[1], a uma incerteza em energia $\Gamma_n \approx 10^{-9}$ a 10^{-8} eV. A energia de recuo associada à emissão de um fóton γ é muito superior a Γ_n ao passo que, no caso da emissão de um fóton da região do visível, é inferior a Γ_n . Isto significa que enquanto para a ressonância electrónica as curvas de emissão e absorção continuam praticamente sobrepostas, para a ressonância nuclear elas estão significativamente desviadas uma da outra, tal como podemos observar na fig.3. O integral de sobreposição das 2 curvas $W_{em}(\epsilon)$ e $W_{abs}(\epsilon)$, que é proporcional à probabilidade de ocorrência de ressonância nuclear, é muito baixo ($\approx 10^{-11}$), o que explica que este fenómeno é muito difícil de detectar.

Falta-nos ainda considerar outro fenómeno que vai ter consequências significativas nas nossas observações. Num sistema real, devido à agitação térmica, mesmo antes da emissão ou absorção de um fóton os átomos já se encontram animados de movimentos, neste caso aleatórios. Todos conhecemos o efeito de Doppler que explica o aumento da frequência de um som quando a fonte emissora se aproxima de nós e a diminuição da sua frequência quando a fonte se afasta. O exemplo clássico é o da variação da frequência média do ruído do motor de um automóvel que se aproxima, passa por nós e depois se afasta. Do mesmo modo, quando um núcleo emissor está em movimento

relativamente ao absorvedor, o fóton emitido com uma frequência ν_0 e, portanto, uma energia $\epsilon_0 = h \cdot \nu_0$ vai ter, do ponto de vista do núcleo absorvedor, uma energia superior, dada por

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 V_x}{c} \quad [4]$$

onde V_x representa a componente da velocidade do emissor relativamente ao absorvedor segundo a direcção definida pelos 2 núcleos. $\epsilon > \epsilon_0$ se V_x for positivo, *i.e.*, se for um movimento de aproximação e $\epsilon < \epsilon_0$ no caso contrário. Consideremos uma ampola contendo os átomos emissores no estado gasoso. Como os movimentos destes átomos são aleatórios, V_x tanto pode ser negativo como positivo, apresentando uma gama quase contínua de valores de acordo com uma distribuição de Maxwell, conhecida da teoria cinética dos gases. Como vemos na fig.4 a distribuição dos valores de $\frac{\epsilon_0 V_x}{c}$ vai assim traduzir-se num alargamento das curvas de emissão e absorção e consequente redução da sua intensidade máxima (a área definida pelas curvas permanece constante para um mesmo número total de núcleos). Quanto mais elevada a temperatura T do sistema, maior a probabilidade de se encontrarem partículas com velocidades elevadas e, por conseguinte, maior o alargamento térmico das curvas de emissão e absorção. Na ressonância electrónica, onde as cur-

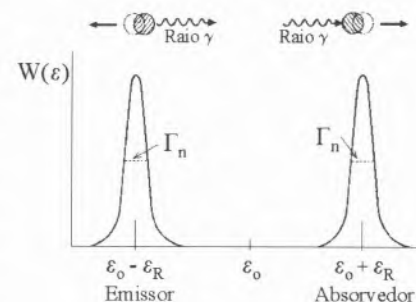


Fig. 3 – Desvio das riscas de emissão e absorção resultante do efeito de recuo associado à emissão ou absorção de um fóton γ , no caso em que $\epsilon_R \gg \Gamma_n$.

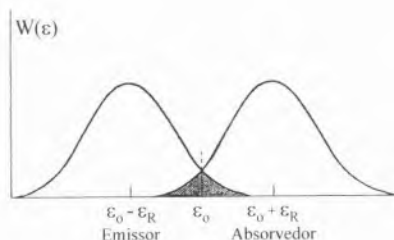


Fig. 4 – Alargamento das riscas de emissão e absorção devido à agitação térmica dos átomos.

vas estão praticamente sobrepostas, o efeito da agitação térmica traduz-se apenas por um abaixamento do integral de sobreposição η devido à redução da intensidade das curvas para os valores de ϵ na vizinhança de ϵ_0 , junto ao respectivo máximo. No caso da ressonância nuclear, no entanto, onde os máximos das curvas estão muito afastados, o seu alargamento conduz numa primeira fase a um aumento do intervalo de energias em que há uma sobreposição significativa das curvas (a tracejado na fig.4) o que favorece o aumento de η . No entanto, este aumento só se verifica até um determinado valor de temperatura, T_{opt} , acima do qual o efeito da redução de intensidade das curvas para os valores de ϵ na vizinhança de ϵ_0 se torna preponderante.

A análise que acabámos de fazer permitiu não só explicar o insucesso das primeiras tentativas de observação de ressonância nuclear como também sugeriu ideias capazes de permitir contornar as dificuldades. Com efeito, a ressonância nuclear foi finalmente observada em três tipos de ensaios:

- (1) onde se imprimia ao emissor uma velocidade relativamente ao absorvedor que permitisse, por efeito de Doppler, compensar o recuo do núcleo;
- (2) onde se aquecia ou arrefecia a fonte e o absorvedor até temperaturas próximas de T_{opt} ;
- (3) onde se tirava partido da velocidade comunicada ao núcleo pela emissão de uma partícula ou pela ocorrência de uma reacção nuclear

imediatamente antes da emissão do fóton γ .

Estes ensaios são, no entanto, difíceis de realizar do ponto de vista experimental. No primeiro caso as velocidades a imprimir às fontes são muito elevadas, *e.g.* da ordem de 10^5 cm/s para o ^{191}Ir ; no segundo caso a detecção do sinal era feita através de sinais extremamente fracos (para o ^{119}Sn a $T_{opt} = 28 \text{ K}$ a probabilidade de ocorrência da ressonância nuclear é apenas de 10^{-6}). Estava-se, portanto, ainda muito longe de se pensar numa técnica de espectroscopia baseada num efeito cuja mera observação justificava a apresentação de um projecto de investigação.

Efeito de Mössbauer

Precisamente em 1957, em Heidelberg, R. Mössbauer estava envolvido num desses projectos. Estudava a ressonância da transição $\epsilon_0 = 129 \text{ keV}$ do ^{191}Ir , em Ir metálico, para a qual $T_{opt} = 550 \text{ K}$. Observou então que, contrariamente às expectativas, a ressonância aumentava quando T descia de 300 K para 78 K . Mais curioso ainda, constatou que se o seu emissor e absorvedor não estivessem rigorosamente imóveis um relativamente ao outro já não observava qualquer efeito. Com o auxílio de um brinquedo, ao qual adaptou a fonte emissora, determinou com mais rigor que, se a velocidade da fonte relativamente ao emissor fosse superior a $\approx 4 \text{ cm/s}$, o efeito de ressonância deixava de se observar. Esta velocidade, em termos de efeito de Doppler (eq.[4]), corresponde para $\epsilon_0 = 129 \text{ keV}$ a uma energia igual à da largura natural da risca do nível de 129 keV do ^{191}Ir ($\approx 10^{-6} \text{ eV}$).

Deste modo Mössbauer acabava de observar pela primeira vez a ressonância γ com riscas com a largura natural Γ_n , não desviadas pelo efeito de recuo nem alargadas pelo efeito da agitação térmica, o que passaria a ser conhecido como o Efeito de Mössbauer [1]. Este efeito tornava possível medir energias da ordem dos 10 a 100 keV com uma precisão

igual a $\Gamma_n \approx 10^{-6}$ a 10^{-9} eV , *i.e.*, com uma resolução de $\Gamma_n / \epsilon_0 \approx 10^{-11}$ a 10^{-13} .

Como explicar este efeito? Na realidade, a sua descoberta, graças à qual R. Mössbauer recebeu o prémio Nobel da Física em 1961, não era de modo algum inesperada do ponto de vista teórico. Lamb, em 1938 [2], tinha desenvolvido a teoria da absorção por ressonância de neutrões lentos em cristais, demonstrando ser possível observar riscas de absorção com a largura natural. A já há muito tempo utilizada técnica de difracção de raios X tinha evidenciado vezes sem conta que as riscas de difracção devidas à dispersão elástica da radiação X não são alargadas por efeito da agitação térmica. Esta reflecte-se apenas numa diminuição da intensidade difractada com o aumento de T . Finalmente, em 1952, Dicke [3], num estudo teórico sobre as consequências em espectros de emissão de radiação das colisões entre átomos num sistema gasoso, demonstrara que, se o comprimento de onda da radiação emitida é maior ou igual ao livre percurso médio dos átomos entre duas colisões sucessivas, se observa uma risca não alargada por efeito de Doppler. Todo o formalismo teórico estava disponível só que nunca ninguém pensou em aplicá-lo à ressonância γ , apesar de este ser um tema onde há largos anos se despendiam muitos esforços e muito trabalho de investigação. Na altura, em Física Nuclear havia uma tendência generalizada para ignorar as ligações químicas dos átomos cujos núcleos se investigavam. Essa tendência era compreensível se tivermos em conta que as energias envolvidas nas reacções nucleares são várias ordens de grandeza maiores que as energias de ligação química. Até essa altura, sempre que se investigavam fenómenos nucleares, os átomos eram, por isso, considerados livres.

A pedra angular da descoberta do efeito de Mössbauer, da explicação da inesperada e surpreendente observação com o ^{191}Ir , reside numa mudança de perspectiva que levou

R. Mössbauer à compreensão do facto que alguns fenómenos nucleares não se passam necessariamente numa escala diferente da dos fenómenos atômicos, podendo a sua energia ser comparável às energias de ligação química ou mesmo das transições vibracionais em sólidos.

Assim, no caso da emissão ou absorção de fotões γ , a energia de recuo transmitida ao núcleo e ao respectivo átomo é normalmente suficiente para destruir as condições de ressonância, excepto se o átomo estiver integrado na estrutura de um sólido (cristalino ou amorfo); as energias das ligações químicas num sólido são da ordem de 1 eV a 10 eV, consideravelmente superiores às energias de recuo $\epsilon_R \approx 10^{-4}$ a 10^{-1} eV, de um átomo livre que emite um fotão γ de energia inferior a 200 keV (caso das transições para as quais se observa o efeito de Mössbauer). Isto significa que as ligações químicas não vão ser quebradas, o átomo emissor não pode recuar livremente e o momento associado à emissão do fotão γ vai ser transmitido à totalidade da rede cristalina. A conservação do momento linear e a eq.[3] são obviamente aplicáveis só que agora em vez da massa M de um núcleo isolado passamos a ter a massa M_C da totalidade de um domínio monocristalino. Mesmo no caso de pó finamente dividido ou de monocristais com elevado grau de mosaicidade, estes domínios são tipicamente constituídos por mais de 10^{15} átomos e por conseguinte a sua energia de recuo vai ser cerca de 10^{15} vezes inferior à de um núcleo isolado, ϵ_R , *i.e.*, menor ainda que a largura natural da risca Γ_n .

Note-se que, embora a ligação química não se quebre, se ϵ_R for maior que a energia característica das vibrações reticulares (a energia dos fonões ϵ_v) vai ocorrer a excitação do estado vibracional do sólido, *i.e.*, ϵ_R vai ser dissipado por aquecimento da rede cristalina. Mas se $\epsilon_R < \epsilon_v$ surge o efeito de Mössbauer. O fenómeno é facilmente compreendido se considerarmos um sólido de Einstein caracterizado por $3N$ modos vibracionais (N é o número

de átomos do sólido), todos com a mesma frequência ω_E . O estado do sólido pode alterar-se através da emissão ou absorção de quanta de energia $\epsilon_v = \hbar\omega_E$ que têm tipicamente valores da ordem de 10^{-2} eV. No caso de $\epsilon_R < \epsilon_v$, como o sistema de fonões é um sistema quântico que não pode ser excitado de forma arbitrária, há uma probabilidade não nula da emissão ou absorção dos raios γ ser acompanhada da transferência de um quantum de energia para a rede (a transferência de 2 ou mais quanta é muito mais improvável). Demonstra-se que, para um elevado número de processos de emissão, a energia transferida em média por cada desexcitação nuclear para a rede cristalina é exactamente igual ao valor de ϵ_R . Podemos assim escrever que a probabilidade de ocorrência de uma emissão ou absorção 'sem recuo', *i.e.*, sem transferência de energia para a rede cristalina e, por conseguinte, exactamente com a energia da transição nuclear, é dada por

$$f = 1 - \frac{\epsilon_R}{\hbar \omega_E} \quad [5]$$

Nesta expressão f é conhecido como a fracção sem recuo e representa a probabilidade de ocorrência do efeito de Mössbauer. Notar ainda que, tal como Dicke já demonstrara, se o período e a amplitude dos movimentos de vibração dos átomos na rede cristalina forem inferiores, respectivamente, aos tempos de vida τ_N típicos dos estados nucleares excitados e ao comprimento de onda da radiação γ , não havendo excitação das vibrações da rede cristalina, também não se observa qualquer alargamento da risca devido à agitação térmica. Quando há excitação de fonões (probabilidade de ocorrência dada por $1-f$) observam-se bandas de emissão e absorção análogas às da fig.4, alargadas por efeito térmico. Os espectros de emissão e absorção em sólidos, sempre que f tem um valor apreciável, estão esquematicamente representados na fig.5. As riscas que têm exactamente a energia da transição ϵ_0 têm a lar-

gura natural Γ_n . Tal como Γ_n é infinitésimo quando comparado com a largura das bandas, a intensidade das riscas é também várias ordens de grandeza superior ao máximo de intensidade das bandas. A razão da área da risca sobre a área da banda correspondente é igual à fracção f de emissão (ou absorção) sem recuo.

Considerando um modelo mais realista da descrição das vibrações atômicas em sólidos, o modelo de Debye, que admite frequências de vibração desde 0 até um valor máximo ω_D , f é dado, para $T < \theta_D$, por

$$f = \exp \left[-\frac{\epsilon_R}{k_B \theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^3}{\theta_D^3} \right) \right] \quad [6]$$

onde k_B representa a constante de Boltzmann e θ_D a temperatura de Debye, definida de acordo com $k_B \theta_D = \hbar \omega_D$.

A explicação do efeito de Mössbauer que acabámos de ler, bem como a análise da eq.[6] permite-nos concluir o seguinte:

O efeito de Mössbauer pode apenas ser observado em sólidos, cristalinos ou amorfos (muito raramente em líquidos de elevada viscosidade). O estudo de amostras em solução só pode ser realizado com a amostra a uma temperatura inferior à do ponto de fusão da solução.

Quanto mais baixa a temperatura da amostra, maior f . Aumentando a probabilidade de ocorrência do efeito de Mössbauer maior a razão sinal/ruído e, por conseguinte, melhor a qualidade dos espectros.

Quanto maior a energia das ligações químicas, maior θ_D , *i.e.*, maior a energia necessária para se passar a estados vibracionais excitados e, por conseguinte, maior f . No caso do ^{57}Fe , por exemplo, obtêm-se facilmente espectros de óxidos ou silicatos acima da temperatura ambiente, ao passo que em muitos organometálicos ou em proteínas só é possível trabalhar com a amostra a baixa temperatura.

O efeito de Mössbauer só é observado para transições nucleares de baixa energia, tipicamente inferiores

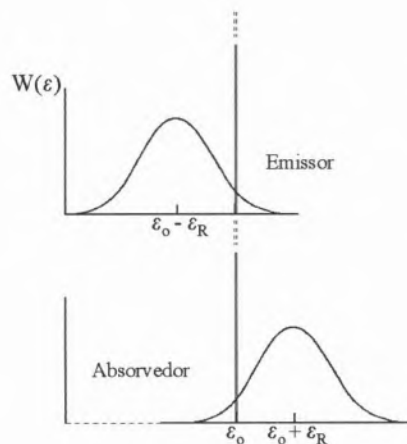


Fig. 5 – Curvas de emissão e absorção quando ocorre o efeito de Mössbauer. Para além das bandas correspondentes às emissões (ou absorções) de fótons γ para as quais há excitação de fônons, observam-se riscas com a energia da transição ϵ_0 e com a largura natural Γ_n .

a 200 keV e, na prática, para as transições acima de 50-60 keV só se obtêm espectros com a fonte ou o absorvedor à temperatura do hélio líquido.

ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER

As importantes aplicações do efeito de Mössbauer, que valeram a R. Mössbauer o prémio Nobel, resultam da possibilidade já referida de medir energias com uma resolução de 10^{-11} a 10^{-13} . Para ilustrar o grau de precisão que estes valores representam é interessante referir que este efeito permitiu comprovar alguns fenómenos previstos pela mecânica relativista [4]. Por exemplo, ensaios com lâminas de ferro colocadas a alturas diferindo de algumas dezenas de metros, regiões do espaço onde a intensidade do campo gravítico terrestre é diferente, permitem medir o desvio para o vermelho (*i.e.*, para frequências mais baixas) dos fótons γ , causado pelo campo gravítico terrestre. Os valores experimentais confirmam com uma precisão de 99.7% os previstos pela teoria.

Mais curioso ainda o efeito de

Mössbauer permite confirmar o famoso 'paradoxo dos gémeos', pelo menos para o caso em que os gémeos são uma família de núcleos idênticos. O 'relógio' utilizado nestes ensaios para medir as variações no 'escoar do tempo' para os diferentes referenciais é a frequência da radiação γ . A experiência permite comprovar a 'contração' do tempo para os núcleos de ^{57}Fe sujeitos a acelerações mais fortes. Basta agora imaginar que estes núcleos são pessoas numa viagem de ida e volta para fora do sistema solar.

Outras consequências práticas do efeito de Mössbauer, com menor potencial mediático mas que permitiram a este efeito evoluir de uma simples curiosidade de laboratório para um instrumento respeitável e valioso em Química e em Física do Estado Sólido, foi o desenvolvimento de uma técnica de espectroscopia, a espectroscopia de Mössbauer.

Para simplificar a exposição, de aqui em diante, a descrição da técnica vai ser com base na espectroscopia de Mössbauer do ^{57}Fe com a transição de 14.4 keV (também se observa o efeito de Mössbauer para a transição de 136 keV do ^{57}Fe , embora este caso tenha muito menos utilidade).

Consideremos que temos uma

fonte e um absorvedor quimicamente idênticos, contendo Fe. A abundância isotópica do ^{57}Fe no Fe natural é de cerca de 2%, concentração normalmente suficiente para se observar com facilidade o efeito de Mössbauer. Na fonte existem núcleos de ^{57}Fe no estado excitado de 14.4 keV. Montamos a fonte na extremidade do eixo móvel de um vibrador e o absorvedor é colocado, tal como indica a fig.6, entre a fonte e um detector de radiação γ . Mantendo imóvel o absorvedor imprimimos à fonte um movimento periódico, de vai-vem, com velocidade V variável num intervalo de ± 10 mm/s. Vamos observar que a taxa de contagem medida pelo detector em função da velocidade da fonte varia conforme a curva representada na fig.6 (a fonte escolhida para este ensaio tem 1 única risca). Para a velocidade 0 a absorção por ressonância é máxima. Para velocidades superiores a alguns décimos de mm/s, quer de aproximação, quer de afastamento em relação ao absorvedor, atinge-se o valor máximo da taxa de contagem. Por efeito de Doppler quando $|V| > (2 \Gamma_n c) / \epsilon_0$ (ver eq.[4]) 'fornecemos' ou 'retiramos' ao fóton γ uma energia superior ao dobro da largura natural da risca Γ_n e destruímos as condições

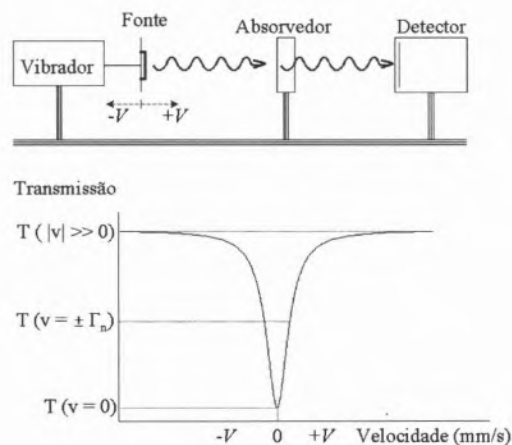


Fig. 6 – Esquema do dispositivo experimental utilizado para observar o efeito de Mössbauer. Abaixo está representado o espectro de transmissão da radiação γ em função da velocidade da fonte relativamente ao absorvedor. Se a fonte e o absorvedor forem quimicamente idênticos o mínimo de transmissão observa-se para $V = 0$.

de ressonância. Como neste caso $\epsilon_0 = 14.4$ keV, a velocidade Doppler correspondente a $\Gamma_n = 9.1 \times 10^{-9}$ eV é 0.095 mm/s. A destruição das condições de ressonância observa-se assim para velocidades superiores a 0.2 mm/s. Registrando as taxas de contagem para um elevado número de valores distintos de velocidade obter-se-ia a curva da fig.5 que em condições ideais tem a forma de uma lorentziana, tal como as curvas de emissão e de absorção que vimos nas fig.2 e 3.

Acabámos de ver como funciona um espectrómetro de Mössbauer de transmissão. Podemos agora também entender a razão pela qual a escala de energias em espectroscopia de Mössbauer é sempre medida numa unidade tão estranha, que nem sequer é uma unidade de energia, mas sim de velocidade: o mm/s. Trata-se de uma velocidade Doppler que se relaciona com as unidades de energia através da eq.[4].

Mas para que serve este brinquedo? Se repetíssemos a experiência com um absorvedor quimicamente distinto da fonte verificávamos que V para a qual se observaria a ressonância era diferente de zero. Em substâncias quimicamente distintas a energia de uma mesma transição nuclear é diferente. As diferenças são diminutas (da ordem de 10^{-12} da energia da transição nuclear) mas mesmo assim superiores a Γ_n .

O aumento da resolução dos sistemas de detecção nos espectrómetros visível ou ultravioleta permitiu observar a estrutura fina dos espectros, transições electrónicas correspondentes à mesma variação de número quântico principal, mas diferindo na variação do número quântico magnético ou de spin. Em espectroscopia de Mössbauer vai-se mais longe e medem-se as Interacções Hiperfinas, interacções da nuvem electrónica com o respectivo núcleo.

Se trabalharmos sempre com uma fonte de uma só risca podemos medir a variação nas interacções hiperfinas das amostras que pretendemos estudar relativamente à fonte escolhida. Assim, se a energia da

transição nuclear no absorvedor e na fonte diferirem de uma quantidade x muito superior ao dobro de Γ_n , as condições de ressonância são estabelecidas movendo a fonte relativamente ao absorvedor com uma velocidade $V = c \cdot x / \epsilon_0$ (onde c representa a velocidade da luz no vácuo e ϵ_0 a energia da radiação). Deste modo, pode-se determinar quantitativamente a diferença entre as energias da transição nuclear na fonte e no absorvedor, desde que essa diferença seja superior a Γ_n , ficando a conhecer os parâmetros hiperfinos da amostra e tirando daí informações sobre a estrutura electrónica do átomo.

Os parâmetros hiperfinos medidos num espectro Mössbauer são o desvio isomérico, o desdobramento quadrupolar e o desdobramento magnético. Para quem gosta mais de Física estes parâmetros correspondem aos primeiros termos da expansão multipolar das Interações Hiperfinas electrostática e magnética: interacção monopolar eléctrica, interacção quadrupolar eléctrica e interacção dipolar magnética.

Desvio Isomérico

Calculemos os níveis de energia fundamental e excitado de um núcleo tendo em conta o campo de forças nuclear mais o campo de forças electrostático criado pela respectiva nuvem electrónica e representemos esses níveis no diagrama de energias da fig.7. Admitindo que a distribuição de cargas nuclear é pontual, a interacção electrostática é a mesma para os dois estados nucleares. Na realidade, o núcleo tem um raio r_N não nulo e que é diferente em cada um dos dois estados considerados. O facto de r_N ser finito implica que a probabilidade de existência no núcleo dos electrões s é não nula e, por conseguinte, a interacção electrostática vai ser distinta da calculada pela aproximação pontual e variável conforme o valor de r_N . No caso do ^{57}Fe , em que o núcleo no estado de 14.4 keV tem um raio inferior ao do estado fundamental, para uma mesma densidade electrónica no núcleo $|\Psi_e(0)|^2$, a diferença entre as interacções calculadas para o núcleo pontual e para o real é maior no caso de ele estar no nível fundamental do

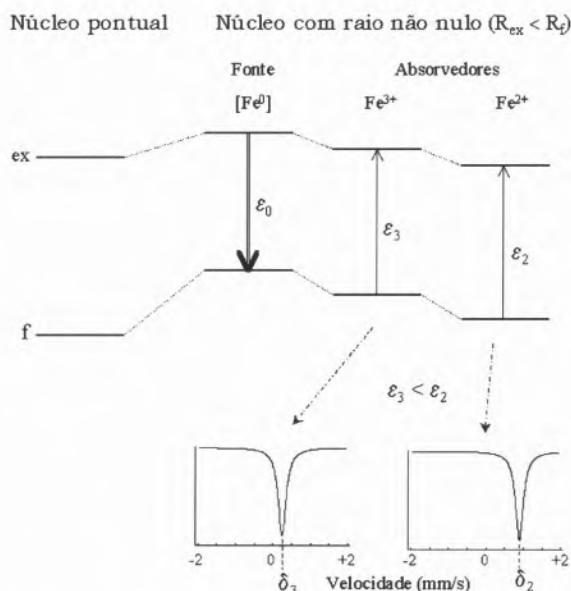


Fig.7 – As diferenças nas variações de energia dos níveis nucleares excitado e fundamental, devido à sua interacção com a nuvem electrónica, reflectem-se em diferentes energias para a mesma transição nuclear na fonte (ϵ_0) e no absorvedor (ϵ_2 ou ϵ_3) e, nos espectros de Mössbauer, em diferentes desvios isoméricos ($\delta_2 > \delta_3$).

que se ele estiver no nível excitado (fig.7).

Nas fontes normalmente utilizadas o Fe está disperso numa matriz metálica. A sua configuração electrónica pode ser em primeira aproximação descrita por $[\text{Ar}]4s^23d^6$. Suponhamos que a amostra é um sólido iónico com o ferro no estado Fe^{3+} , configuração electrónica $[\text{Ar}]3d^5$. No Fe^{3+} , não havendo formalmente electrões $4s$, a densidade electrónica s e, por conseguinte, $|\Psi_e(0)|^2$ é muito inferior à do Fe metálico. Como já referimos o efeito desta variação de $|\Psi_e(0)|^2$ é maior no nível nuclear fundamental (maior r_N) do que no nível excitado o que se reflecte, tal como indica a fig.7, numa maior energia da transição nuclear. Para haver absorção por ressonância do fotão γ emitido pelo Fe metálico na fonte vai ser necessário compensar essa diferença de energia ΔE ‘forne-cendo-a’ ao fotão através do efeito de Doppler. Assim vai ser necessário imprimir à fonte um movimento de aproximação relativamente à amostra e quando a velocidade δ for tal que $\Delta E = \frac{E_0 \delta}{c}$ observar-se-á ressonância. δ é o desvio isomérico do Fe na amostra, expresso em mm/s relativamente à fonte ou ao padrão hoje universalmente utilizado: α -Fe, o ferro metálico com a estrutura cristalográfica cúbica de corpo centrado, a forma estável à temperatura e pressão ambiente.

O Fe^{2+} tem a configuração electrónica $[\text{Ar}]3d^6$. Difere do Fe^{3+} por ter mais um electrão d , electrão esse cuja probabilidade de existir no núcleo é nula. A sua presença não vai assim ter um efeito directo sobre a energia dos níveis nucleares, mas sim através do efeito de blindagem aos electrões s . Quanto maior a densidade dos electrões d , maior o efeito de blindagem e menor a probabilidade de existência de electrões s no núcleo. Como vimos anteriormente isso implica uma maior energia da transição nuclear (fig.7) e um maior δ .

O valor de δ vai também depender da electronegatividade dos ligandos e da coordenação dos átomos de

Fe. Normalmente para ambos os estados de oxidação δ diminui com o número de coordenação e com a electronegatividade dos ligandos, podendo-se interpretar essa diminuição como resultante de um maior grau de covalência das ligações.

Todos os desvios isoméricos até hoje medidos para Fe^{3+} e Fe^{2+} com configuração de alto spin caem em intervalos disjuntos (fig.8) o que permite distinguir facilmente estas duas espécies nos espectros de Mössbauer. Pelo contrário os complexos de Fe(II) e Fe(III) onde este elemento tem a configuração de baixo spin a diferença dos δ já não é tão nítida. Por exemplo, os valores de δ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ são muito próximos, demonstrando que o electrão “extra” de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se vai distribuir essencialmente pelas orbitais dos ligandos e que, tal como já se esperava, as cargas formais do Fe estão de facto longe de corresponder a cargas “reais” dos iões Fe.

Desdobramento Quadrupolar

Tal como para os electrões de um átomo se define o número quântico J , que caracteriza o momento angular total (orbital + spin), para os núcleos temos o número quântico I que define o spin nuclear. A distribuição das cargas nucleares pode não ter simetria esférica. É o que sucede no caso do núcleo de ^{57}Fe no estado de 14.4 keV, cujo $I = 3/2$, e para o qual essa distribuição nos aparece como se tivesse a forma de um cha-

ruto. Em linguagem mais correcta diz-se que tem a forma de um elipsoide prolato, apresentando por isso um momento quadrupolar eléctrico Q positivo. Este facto implica que, se a distribuição electrónica que envolve o núcleo não tiver simetria esférica nem cúbica, *i.e.*, se criar um gradiente de campo eléctrico $\nabla \cdot \mathbf{E}$ não nulo na posição do núcleo, o núcleo pode adoptar orientações distintas relativamente à nuvem electrónica, a que correspondem energias diferentes.

Suponhamos uma distribuição electrónica com simetria axial em que há uma maior concentração de carga electrónica no plano perpendicular ao eixo de simetria. Num sistema clássico qualquer orientação do núcleo relativamente a esse eixo seria possível. Como se trata de um sistema quântico o núcleo só adopta um número restrito de orientações determinado pelo valor do número quântico de spin que, no estado excitado é $I = 3/2$. Cada uma dessas orientações é, por sua vez, definida pelos valores do número quântico m_I ($-3/2, -1/2, 1/2$ e $3/2$). Notar (fig.9) que para $m_I = 1/2$ a distribuição de carga nuclear está em média mais próxima do plano perpendicular ao eixo de simetria (ou de quantificação) do sistema, a zona onde a concentração de cargas electrónicas é mais elevada, do que no caso em que $m_I = 3/2$. Ou seja, à configuração $m_I = 1/2$ corresponde uma menor energia do sistema, tal como indica o diagrama de energias

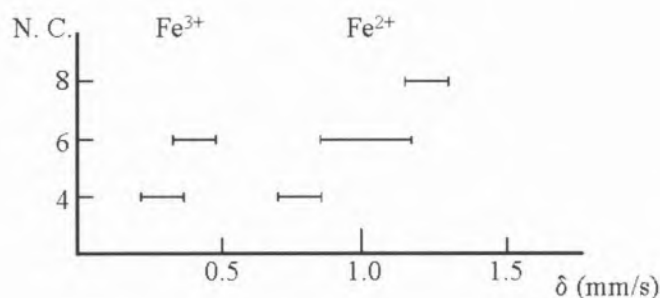


Fig. 8 – Valores dos desvios isoméricos medidos experimentalmente para Fe^{3+} e Fe^{2+} com a configuração de alto spin e para diferentes números de coordenação (N.C.).

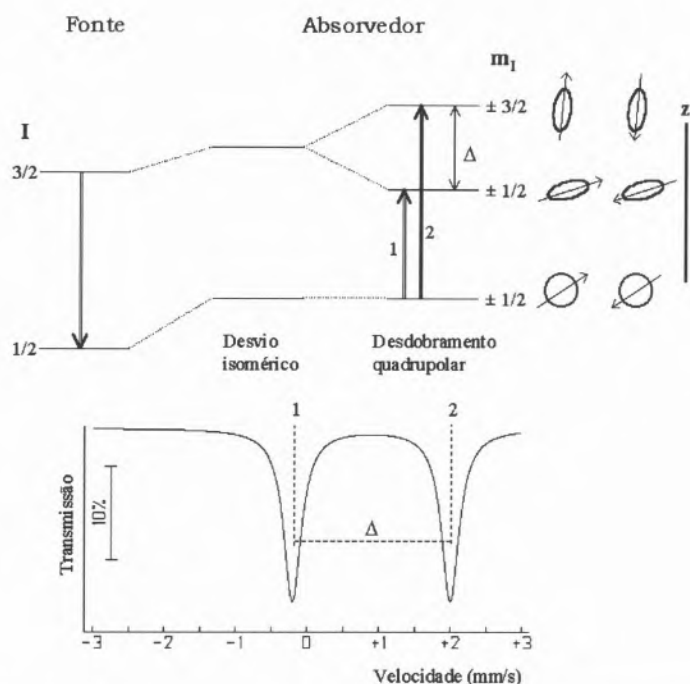


Fig. 9 – O gradiente do campo eléctrico desdobra o estado nuclear excitado em 2 subníveis, dando origem no espectro de Mössbauer a um desdobramento quadrupolar (Δ). À direita dos níveis de energia representam-se as diferentes orientações do núcleo relativamente ao eixo z , eixo principal do gradiente do campo eléctrico.

na fig.9. Notar ainda que $m_I = -1/2$ corresponde a uma inversão no sentido do momento magnético do núcleo relativamente ao caso $m_I = 1/2$, o que, do ponto de vista da distribuição média no tempo das cargas nucleares, não se traduz em nenhuma alteração, ou seja, a energia do sistema é igual para os 2 subestados $m_I = \pm 1/2$. O mesmo se passa para $m_I = \pm 3/2$.

Compreende-se assim que, se a posição ocupada pelo Fe na estrutura cristalina tiver uma simetria pontual inferior à cúbica, a degenerescência do estado excitado do núcleo do ^{57}Fe é parcialmente levantada apresentando dois níveis com energias distintas (fig.9). Como no estado fundamental o núcleo tem um spin $I = 1/2$, não é observável nenhuma interacção com $\nabla.E$; o respectivo momento quadrupolar é, assim, 0 e a degenerescência do estado fundamental não é levantada.

Isto significa que nos espectros Mössbauer de uma amostra onde o Fe se encontra numa posição com si-

metria inferior à cúbica vão aparecer, tal como indica a fig.9, duas riscas (um duplo) separadas por um intervalo de energia a que se chama o desdobramento quadrupolar Δ (sempre medido em unidades de velocidade: mm/s). Por exemplo, nos espectros de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ou $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, onde a configuração octaédrica dos 6 ligandos CN^- tem simetria cúbica, observa-se apenas uma risca. A substituição de um dos ligandos CN^- por NO^+ em $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ cria um $\nabla.E$ e no respectivo espectro observam-se 2 riscas.

O valor de Δ é tanto maior quanto maior o grau de assimetria, sendo característico de cada composto.

Nos casos em que Fe^{3+} e Fe^{2+} de alto spin ocupam posições com simetria inferior à cúbica, de um modo geral, o valor de Δ do Fe^{3+} é sempre inferior ao do Fe^{2+} . Com efeito Fe^{3+} de alto spin tem 1 electrão em cada uma das 5 orbitais $3d$. Neste caso, a camada $3d$, tal como as camadas electrónicas totalmente preenchidas, cria uma distribuição de cargas com

simetria esférica, qualquer que seja o $\nabla.E$ devido ao campo de ligandos. No caso de Fe^{2+} de alto spin há o sexto electrão $3d$. Se o campo de ligandos tiver simetria inferior à cúbica, quer através de interacções electrostáticas segundo a teoria do campo cristalino, quer através da formação de ligações químicas segundo a teoria das orbitais moleculares, estabiliza algumas das orbitais d relativamente às outras; o 6º electrão d vai preferir ocupar as que têm menor energia e vai por sua vez criar um $\nabla.E$. Os electrões d estão, em média, muito mais próximos do núcleo do que as cargas exteriores ao respectivo átomo. O $\nabla.E$ criado pelo electrão d é, por isso, muito superior ao criado pelo campo de ligandos. Daí que, em condições análogas, o de Fe^{2+} seja sempre muito superior ao do Fe^{3+} em compostos de alto spin. Para além disso, quando os estudos são efectuados em intervalos de temperatura para os quais a diferença de energias entre as orbitais d criada pelo campo de ligandos é da ordem da energia térmica $k^b \cdot T$, o do Fe^{2+} decresce fortemente com o aumento de T ao passo que o do Fe^{3+} permanece praticamente constante (não havendo transição de fase este apenas pode variar devido à dilatação térmica dos parâmetros reticulares).

Chegou agora a altura de falarmos de exemplos de espectros Mössbauer, aproveitando para evidenciar uma das aplicações desta técnica.

As Cromites são óxidos de fórmula ideal FeCr_2O_4 com a estrutura cristalina do tipo da espinela (MgAl_2O_4). Idealmente todo o Fe está no estado Fe^{2+} e na posição de coordenação tetraédrica e o Cr^{3+} nas posições octaédricas. Como qualquer mineral que ocorre na natureza, este contém impurezas que substituem parcialmente o Fe^{2+} e o Cr^{3+} (tipicamente Mg^{2+} , Al^{3+} , e, em menor grau, consoante a sua paragénesis, Fe^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} , etc.).

Espectros típicos de uma cromite natural estão representados na fig.10. Nestes espectros observa-se a

curva teórica calculada (a traço contínuo) representada sobre os pontos experimentais. Os pontos experimentais são as taxas de contagem medidas para cada velocidade da fonte relativamente ao absorvedor. A curva teórica é uma soma de curvas lorentzianas individuais ou de distribuições de curvas lorentzianas cujos parâmetros (posição, largura a meia altura e área relativa) são obtidos através de um processo de ajuste a essas taxas de contagem. Trata-se de um método numérico de regressão não linear, análogo ao método, mais conhecido, utilizado nos refinamentos da estrutura cristalina a partir dos dados de difracção. Dos parâmetros estimados para as lorentzianas obtêm-se as contribuições individuais de cada uma das formas do Fe na amostra; no exemplo da fig.10 observa-se o dobleto devido ao Fe^{3+} com

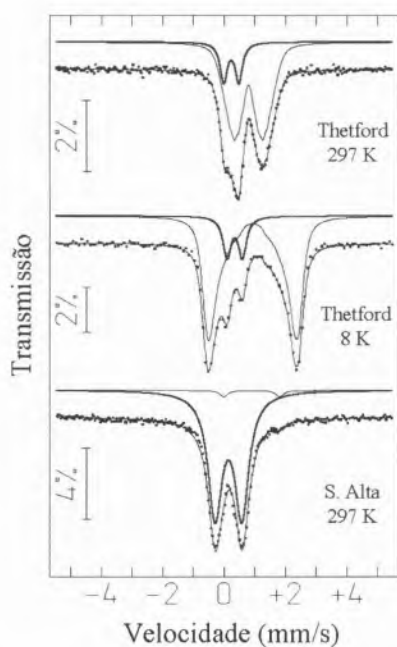


Fig. 10 – Espectros de Mössbauer de cromites naturais obtidos com as amostras às temperaturas indicadas. Os doubletos com menor desvio isomérico e desdobramento quadrupolar (a traço mais escuro) são devidos ao Fe^{3+} em coordenação octaédrica. Os restantes são devidos ao Fe^{2+} em coordenação tetraédrica.

coordenação octaédrica (com menor δ e Δ , representado a traço mais escuro) e a contribuição do Fe^{2+} com coordenação tetraédrica (doblete com maior δ e Δ e de picos alargados a 297 K).

Em Geologia os estudos de natureza cristaloquímica são de importância fundamental. Para além da composição química, é determinante o conhecimento do grau de oxidação de elementos como o Fe e a distribuição dos cátions pelas diferentes posições cristalográficas da estrutura. A composição das fases minerais é hoje em dia quase sempre determinada recorrendo à microsonda electrónica. Considerando as dificuldades inerentes a uma análise química convencional, o estado de oxidação de elementos como o Fe é estimado a partir do balanço de cargas catiónicas e aniónicas e admitindo que a estequiometria é a ideal: 3 cátions para 4 aniões no caso das espinelas. Ora não só não há qualquer razão que justifique uma hipótese dessas como até nos últimos anos se tem verificado que o mais frequente é estas fases, quando alteradas, para além de apresentarem um grau de oxidação do ferro significativo, terem lacunas catiónicas e a razão estequiométrica acima referida ser inferior a 3 cátions para 4 aniões. O exemplo mais espectacular [5] foi o de uma cromite onde a espectroscopia de Mössbauer revelou que praticamente todo o Fe, $\approx 98\%$ do ferro total, estava no estado 3+ e a razão cátions/aniões era apenas de 2.7/3. De um modo geral tem-se constatado que a espectroscopia de Mössbauer, de muito mais fácil execução que a análise química convencional, é uma técnica capaz de determinar a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com um rigor comparável.

Para além da determinação do estado de oxidação e, acessoriamente do número de coordenação, que acabámos de ver nestes 2 exemplos, os valores de δ e Δ permitem obter outras informações sobre a ligação química, nomeadamente o grau de covalência ou de retrodoação para os

ligandos do átomo de Fe [6].

Como já foi referido acima relativamente ao δ , no caso de compostos moleculares onde o Fe aparece com configuração de baixo spin a distinção entre os estados de oxidação 2+ e 3+ já não é tão nítida como no caso dos compostos de alto spin. Embora a variação dos valores de δ e Δ com a temperatura possam revelar a existência de uma transição de spin, a distinção sem qualquer ambiguidade destes estados de oxidação só pode ser feita recorrendo às interações magnéticas.

Desdobramento Magnético

Quando há um campo magnético no núcleo, campo magnético hiperfino \mathbf{B}_{hf} , observa-se o efeito de Zeeman nuclear. \mathbf{B}_{hf} interage com o momento dipolar magnético do núcleo levantando totalmente a degenerescência dos níveis nucleares. A cada m_I vai corresponder uma energia diferente, dependente do ângulo entre o momento magnético nuclear μ_{nuc} e \mathbf{B}_{hf} , tal como indica a fig.11. Para o estado fundamental $I = 1/2$ temos 2 subníveis e para o estado excitado $I = 3/2$ temos 4. Das 8 transições distintas entre os 2 subníveis do estado fundamental e os 4 do estado excitado só 6 são permitidas pelas regras de selecção (não são possíveis aquelas em que há uma variação de m_I superior a 1). Essas 6 transições dão origem a 6 riscas num espectro de Mössbauer, o desdobramento magnético, obtido para uma amostra onde haja um campo magnético no núcleo do ^{57}Fe , \mathbf{B}_{hf} . As intensidades relativas das 6 riscas são determinadas pelas probabilidades de transição entre os diferentes subníveis do estado excitado e do fundamental. Numa amostra constituída por pó aleatoriamente orientado as intensidades relativas são as representadas na fig.11, 3:2:1:1:2:3. A separação entre as 6 riscas é proporcional ao valor do módulo de \mathbf{B}_{hf} .

A origem do \mathbf{B}_{hf} , tal como a designação 'hiperfino' indica, está na nuvem electrónica associada ao núcleo. O momento magnético associa-

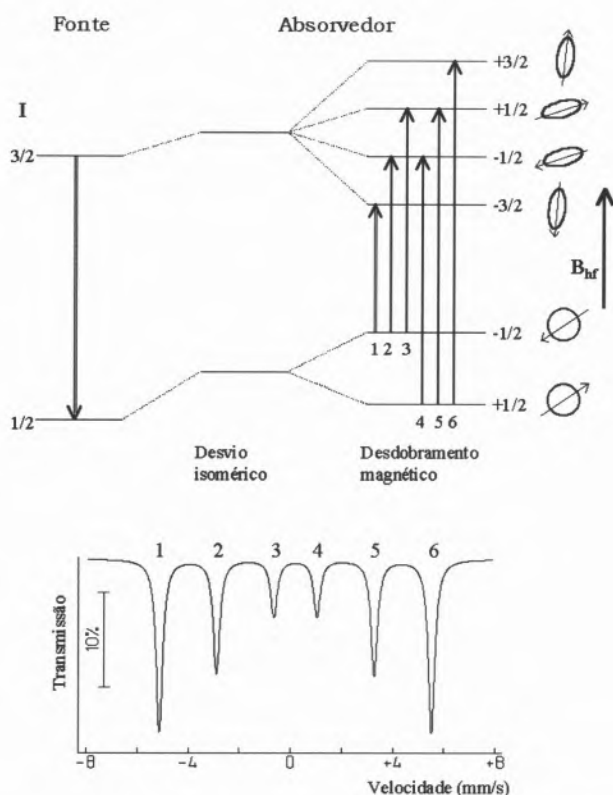


Fig. 11 – O campo magnético no núcleo, B_{hf} , desdobra os níveis nucleares fundamentais e excitado do núcleo (efeito de Zeeman nuclear) dando origem a um desdobramento magnético nos espectros de Mössbauer. À direita dos níveis de energia representam-se as diferentes orientações do núcleo relativamente à direcção de B_{hf} .

do aos electrões em camadas totalmente preenchidas é nulo. Os electrões das camadas externas não totalmente preenchidas é que têm um momento magnético (orbital e de spin) e, para além do B_{hf} directamente por eles criado, vão polarizar as camadas internas as quais, deste modo, acabam por dar origem à contribuição mais importante para o B_{hf} total.

Os átomos de Fe apresentam sempre camadas electrónicas não totalmente preenchidas μ_e quase sempre um momento magnético electrónico μ_e (orbital ou de spin) não nulo. No entanto, em compostos no estado paramagnético (estado em que não apresentam uma magnetização global espontânea) μ_e de cada átomo tem, na ausência de um campo magnético externo, uma orientação aleatória que, salvo algumas excepções, varia rapidamente ao longo do tempo. A pergunta que se deve logo

pôr é: rapidamente em relação a quê? Ora neste caso é rapidamente em relação ao tempo de observação característico da espectroscopia de Mössbauer, *i.e.*, aquilo que numa imagem de física clássica corresponderia ao tempo durante o qual o núcleo está a 'observar' μ_e . Em termos quânticos, tendo em conta a energia da interacção magnética hiperfina, o momento magnético nuclear μ_{nuc} , durante o seu movimento de precessão, não tem tempo de completar 1 única rotação em torno de B_{hf} sem este ter já mudado por várias vezes de direcção. Em média no tempo o valor de B_{hf} que o núcleo observa é 0. Logo, no espectro de Mössbauer não se observa um sexteto mas apenas um singuleto ou, se a interacção quadrupolar eléctrica for não nula, um dobleto.

A coisa só muda de figura quando as amostras estão magneticamen-

te ordenadas. O exemplo mais conhecido de um composto neste estado à temperatura ambiente é a magnetite, que todos conhecem na experiência do dia a dia por atrair limalha de ferro ou objectos de ferro ou aço (não austenítico). Num estado magneticamente ordenado os momentos magnéticos μ_e de cada átomo interagem fortemente entre si mantendo direcções fixas relativamente uns aos outros de modo a formarem uma estrutura ordenada. O que vai influenciar os espectros de Mössbauer não é o ordenamento desses momentos, mas uma outra consequência das fortes interacções entre esses μ_e : o facto de agora a sua direcção no espaço só variar muito mais lentamente (determinada pela frequência dos magnões) do que o período de precessão de μ_{nuc} em torno de B_{hf} . Realizando vários espectros com a amostra a diferentes temperaturas torna-se possível determinar T para a qual o composto ordena magneticamente. Particularmente interessante é o caso em que os compostos possuem mais do que uma subrede magnética. Por exemplo, no caso do composto intermetálico UF_6Ge_6 há duas subredes magnéticas: a do Fe e a do U. As medidas de magnetização em função de T mostram uma clara transição tipo ferromagnético a cerca de 200 K; a cerca de 330 K há também uma ligeira perturbação nas curvas que sugere uma transição tipo antiferromagnético. Os valores de $|B_{hf}|$ estimados a partir dos espectros de Mössbauer obtidos com a amostra a diferentes T (fig.12) claramente demonstraram que a transição a mais alta T está associada à subrede do Fe [7].

Por outro lado, no caso das terras raras e actínídeos em que os valores de B_{hf} são directamente proporcionais aos μ_e , esta técnica permite ainda determinar o valor de μ_e do elemento Mössbauer; no caso do Fe, embora o parâmetro de acoplamento hiperfino que relaciona $|B_{hf}|$ com $|\mu_e|$ dependa da vizinhança do átomo de Fe, essa dependência não é muito forte, sendo lícito concluir que no mesmo composto ou em

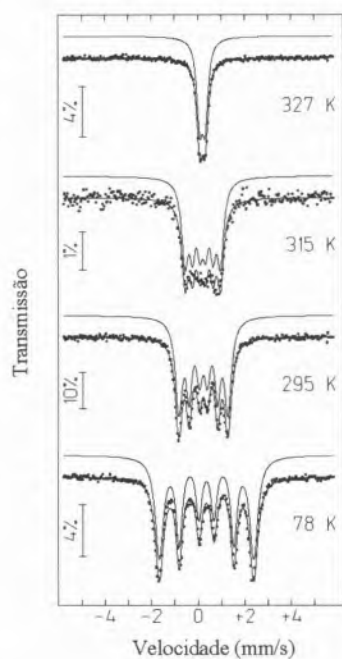


Fig. 12 – Espectros de Mössbauer do composto intermetálico UFe_6Ge_6 acima e abaixo da temperatura de ordenação magnética da subrede do Fe (≈ 320 K).

compostos de composição e estrutura análogos, diferentes B_{hf} correspondam a diferentes $|\mu_{\text{e}}|$ e que $|B_{\text{hf}}|$ aumente com $|\mu_{\text{e}}|$. Isso permite, em particular, determinar quantos valores diferentes de μ_{e} aparecem na amostra e se a sua estrutura magnética é comensurável ou não com a estrutura cristalográfica. Poder interpretar as propriedades dos materiais com base na sua composição química, estrutura cristalográfica e magnética é indispensável na Química do Estado Sólido para a síntese de novos compostos e desenvolvimento de materiais magnéticos mais eficientes.

Como referimos acima a distinção dos estados de oxidação 2+ e 3+ em compostos de baixo spin é difícil através dos valores de δ e Δ . Pode-se, no entanto, inferir o valor do momento angular de spin S do átomo de Fe (1/2, 3/2 para o Fe^{3+} ou 0, 2, 4 para o Fe^{2+}) a partir das interações magnéticas medidas nos espectros de Mössbauer. Mesmo que a relaxação de μ_{e} seja rápida, a aplica-

ção de um campo magnético externo, reduzindo a frequência de relaxação, permite muitas vezes obter essa informação (caso de compostos organometálicos e de proteínas). A presença simultânea das interações hiperfinas magnéticas e quadrupolares eléctricas permite também deduzir os parâmetros do campo cristalino e determinar os níveis de energia dos electrões d .

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER A OUTROS ELEMENTOS

Para além do ^{57}Fe a espectroscopia de Mössbauer pode ser efectuada com outros elementos, com mais ou menos dificuldades [6].

De um modo geral, quanto menor a massa do núcleo maior a energia dos primeiros estados excitados. Por esse motivo até hoje só se observou o efeito de Mössbauer no K, no Fe e em elementos mais pesados. A probabilidade de se observar este efeito em elementos leves é muito baixa. Isto afasta a possibilidade de utilização desta técnica com alguns elementos de elevada importância em química como o H, C, N, O e Si.

Por outro lado, o facto de se observar o efeito de Mössbauer não implica só por si que a técnica de espectroscopia possa ou valha a pena ser desenvolvida.

Para começar Γ_{n} deve ser inferior ao valor das interações hiperfinas, caso contrário não se pode tirar qualquer informação útil dos espectros (é o caso do ^{187}Re ou do ^{238}U , que têm estados nucleares excitados de vida muito curta).

Nos casos em que a técnica seria útil há que ter em conta a abundância natural do isótopo para o qual se observa o efeito de Mössbauer. O ^{57}Fe constitui cerca de 2.2% do ferro natural. Este teor é suficiente na maioria dos casos, mas por vezes em amostras onde a concentração em Fe e o factor f são muito baixos é necessário proceder a um enriquecimento

das amostras com o isótopo ^{57}Fe . É também indispensável que o estado fundamental do núcleo do isótopo onde se observa o efeito seja estável ou então possua uma vida média muito longa como é o caso do ^{129}I ($\tau_{\text{N}} = 1.6 \times 10^7$ ano).

No entanto, o que do ponto de vista prático reduz muito o número dos elementos para os quais a maioria dos laboratórios pode fazer a espectroscopia de Mössbauer é o seguinte: para se poder utilizar a radiação de níveis nucleares excitados com vidas médias tipicamente inferiores a 1 μs é necessário ter como fonte de radiação nuclídeos de vida de Mössbauer do elemento em estudo. As únicas fontes disponíveis comercialmente são as de ^{57}Co , $^{119\text{m}}\text{Sn}$ e ^{151}Sm , nuclídeos com vidas médias de 270 dias, 245 dias e 93 anos, respectivamente, percursores dos níveis de Mössbauer do ^{57}Fe , ^{119}Sn e ^{151}Eu . Quando a vida média dos nuclídeos percursores é de poucos dias ou apenas de algumas horas pode até tornar-se necessário utilizar mais do que uma fonte, sucessivamente, para se obter um único espectro. Em laboratórios como os do Instituto Tecnológico e Nuclear que dispõem de um reactor nuclear, é possível a regeneração de muitas das fontes de vida curta (cujo nuclídeo se obtenha a partir de uma reacção (n, γ)). Pode assim realizar-se espectroscopia de Mössbauer com mais elementos usando, nomeadamente, os nuclídeos ^{125}Te , ^{129}I , ^{193}Ir , ^{197}Au e os de lantanídeos ^{161}Dy , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{170}Yb . Fontes adequadas para outros elementos como o Ni, Zn, etc., produzidas por outro tipo de reacções nucleares, só se podem obter recorrendo a um ciclotrão.

Antes de terminar é importante referir a existência na maioria das 'fábricas de fotões' de linhas dedicadas à excitação nuclear pela radiação do sincrotrão. Por exemplo, a linha destinada à ressonância nuclear no ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility* em Grenoble,

França), operacional para o intervalo de energias 6 – 27 keV, tem sido utilizada para o estudo dos isótopos ^{57}Fe , ^{73}Ge , ^{119}Sn , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{161}Dy e ^{169}Tm . Para além da medida de interacções hiperfinas com núclidos para os quais não é fácil arranjar fontes, estes estudos beneficiam das características específicas da radiação de sincrotrão, as quais permitem trabalhar com células de alta pressão, pequenos monocristais, superfícies, interfaces, etc.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De entre os elementos químicos para os quais existe um isótopo estável onde se observa o efeito de Mössbauer, o Fe é o mais estudado por entrar na composição de muitos materiais com elevada importância tecnológica, bem como na grande maioria das amostras naturais (se tivermos em conta o núcleo do planeta, o Fe é o elemento mais abundante na Terra; na crosta a sua concentração é muito mais baixa, mas mesmo assim é comum em muitos minerais, óxidos e sulfuretos).

Para além das aplicações em Química já focadas no decorrer deste artigo (estado de oxidação, estrutura electrónica, campo cristalino, propriedades magnéticas, etc. sobre as quais outros exemplos podem ser encontrados em livros ou artigos de revisão [4,6,8]) é de salientar ainda a utilidade da espectroscopia de Mössbauer na identificação de fases contendo Fe. Cada composto de Fe dá origem a espectros característicos. Esses espectros, no entanto, não são únicos para cada fase porque vão depender também da presença de impurezas, defeitos ou do grau de cristalinidade dos compostos. De um modo geral, este facto obriga à realização de espectros com a amostra a diferentes temperaturas e, para além disso, torna para certos casos a interpretação e análise dos espectros de Mössbauer complexa. No entanto, esta técnica, utilizada como complemento da difracção de raios X, é particularmente útil. Por um lado devi-

do ao facto de permitir detectar fases amorfas ou microcristalinas; por outro lado devido à sua especificidade nas situações em que as fases contendo Fe são constituintes menores de uma mistura complexa e é difícil a identificação dos seus picos de difracção (casos frequentes em amostras de solos, sedimentos ou em estudos de amostras arqueológicas).

A análise dos espectros de Mössbauer é quantitativa. Vimos nos exemplos descritos ao longo do trabalho que a fracção das várias formas do Fe numa amostra pode ser estimada a partir dos espectros de Mössbauer. O absorvedor tem no entanto que ser preparado com a espessura adequada e os valores das fracções sem recuo f para as várias formas do Fe na amostra serem iguais ou então conhecidos. Com efeito, as áreas relativas das várias contribuições para o espectro de Mössbauer são proporcionais ao produto do f associado aos átomos de Fe que lhes dá origem pelo respectivo número de átomos.

Ao longo deste artigo referiu-se sobretudo a técnica de transmissão. No caso do ^{57}Fe o equipamento necessário para ensaios com a amostra à temperatura ambiente não é complexo nem dispendioso como se pode ver nas experiências descritas para fins pedagógicos no Journal of Chemical Education [9]. A evolução dos computadores pessoais desde 1981, data em que foi publicado esse artigo, torna hoje mais adequada a utilização de um microcomputador com uma placa de aquisição de taxas de contagem para o registo do espectro, no lugar das 4 unidades electrónicas sugeridas no artigo.

Para além da técnica de transmissão já hoje se encontra generalizada a técnica de retrodispersão de radiação ou de electrões de conversão interna [10] para o estudo de superfícies, nomeadamente formação de filmes finos, corrosão e protecção de superfícies, etc.

* Instituto Tecnológico e Nuclear,
Dept. de Química, Estrada Nacional 10
2686-953 Sacavém, Portugal.
e-mail: jcarlos@itn1.itn.pt
fax: +351 1 994 1455

REFERÊNCIAS

1. a) R. L. Mössbauer, *Zeit. Phys.* **151**, 124 (1958), *Naturwissenschaften* **45**, 538 (1958),
b) R. L. Mössbauer *Zeit. Naturforsch.* **14a**, 211 (1959).
2. W. E. Lamb, *Phys. Rev.* **55**, 190 (1939).
3. R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **89**, 472 (1953).
4. Consultar por ex. N. N. Greenwood e T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall, Ltd. Publishers, London (1971); G. K. Wertheim, "Mössbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press, N.York (1964).
5. J. Figueiras e J.C. Waerenborgh, *Mineralogical Magazine* **61**, 627-638 (1997).
6. R. V. Parish – "NMR, NQR, EPR, and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry" – Ellis Horwood Limited, N.York (1990).
7. A.P.Gonçalves, J.C.Waerenborgh, G.Bonfait, A.Amaro, M.M.Godinho, M.Almeida e J.C.Spirlet, *Journal of Alloys and Compounds* **204**, 59-64 (1994).
8. Consultar, por ex., E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin e S. Cradock "Structural Methods in Inorganic Chemistry", Blackwell Scientific Publications, Oxford, England (1987) ou D. P. E. Dickson e F. J. Berry, "Mössbauer Spectroscopy", Cambridge University Press, Cambridge, England (1986).
9. W. H. Armstrong, E. E. Dorflinger, O. T. Anderson e B. R. Willeford, Jr., *J. Chem. Educ.* **58**(6), 515-518 (1981).
10. J.C.Waerenborgh - "Espectroscopia Mössbauer. Aplicações no estudo da corrosão". Capítulo 11 (pg. 213-224) in "Corrosão atmosférica. Mapas de Portugal", Ed. M. E. M. Almeida and M. G. S. Ferreira., INETI/IMP/LTR, Lisboa (1998).